Zur Charakteristik der Oxysäuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

OEFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 19. December 1894

Von

August Dyckerhoff

aus Biebrich am Rhein.

OPPONENTEN:

Hr. Stud. rer. mont. Hornung.
- Dr. phil. Hecker.
- Dr. med. Breiderhoff.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Seinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535707_0099

Einleitung.

Eine alte Methode von Scheele zur Reingewinnung organischer Säuren beruht auf ihrer Fällung mit neutralem Bleiacetat oder Bleiessig und darauffolgender Zerlegung des Umsetzungsproduktes durch Schwefelwasserstoff. So gewinnt er z. B. die Aepfelsäure aus dem äpfelsauren Kalk, den er durch Behandeln von Vogelbeeren mit Kalkmilch erhalten hatte, durch Zugabe von essigsaurem Blei. Bei dieser Operation fällt unlösliches äpfelsaures Blei aus, während essigsaurer Kalk in Lösung geht. Aus dem filtrirten und mit heissem Wasser sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag erhält er durch Schwefelwasserstoff reine Aepfelsäure. Auf einem ähnlichen Wege gelangt er auch zur Citronensäure. Letztere Methode kann zugleich wegen der Unlöslichkeit des citronensauren Bleies zur quantitativen Bestimmung der Säure dienen.

Inzwischen haben die einbasischen Oxysäuren durch ihre Beziehungen zum Zucker grosse Wichtigkeit erlangt. Da zu ihrer Untersuchung und Kenntniss die Salze von hohem Werthe sind, weil sie

zur Reindarstellung und Isolirung dienen, so wurde mir die Aufgabe gestellt, neue Salze in dieser Richtung zu suchen. Begonnen wurde mit den Bleisalzen.

Während neutrales Bleiacetat und Bleiessig die mehr-basischen Säuren als wasserunlösliche neutrale Salze ausscheiden, rufen sie bei vielen Oxysäuren keine Fällung hervor, sondern bilden die wasserlöslichen neutralen Salze. Anders verhalten sich die Säuren gegen höher basische Bleiacetate. Durch sie werden aus ihren Lösungen basische Bleisalze gefällt.

Diese Thatsache ist kürzlich von Professor E. Fischer bei Gelegenheit der Darstellung der Oxysäuren aus der Zuckergruppe entdeckt worden und diente ihm zu deren Reindarstellung. Einer näheren Untersuchung aber waren die so gewonnenen Bleisalze bis jetzt noch nicht unterworfen worden.

Es war daher meine erste Aufgabe ihre Zusammensetzung zu ermitteln.

Jedoch vor Beginn dieser Versuche mussten die als Fällungsmittel dienenden basischen Bleiacetate selbst dargestellt werden. Da aber die Angaben und Ansichten über ihre Bildung und Zusammensetzung verschieden und ungenau waren, wurden die verschiedenen zu ihrer Gewinnung bekannten Methoden einer Revision unterworfen. Zugleich wurden die Versuche auf Darstellung neuer Salze in dieser Richtung ausgedehnt. Hieran an-

schliessend reihte ich auch die basischen Bleipropionate in meine Untersuchungen ein.

Mit den Lösungen der erhaltenen Bleiacetate wurden nun die Oxysäuren resp. deren Laktone gefällt. Die Resultate der Versuche wiesen jedoch nur ein zum Theil befriedigendes Resultat auf. Einerseits bestätigten sie die frühere Erfahrung, dass diese Methode zur Reingewinnung der Oxysäuren sehr wohl brauchbar sei, andererseits aber gaben sie über das Verhalten der Oxysäuren bei Salzbildungen keinen Aufschluss; denn die entstandenen Umsetzungsprodukte liessen sich mit keinen theoretisch möglichen Verbindungen in Einklang bringen. Sie mussten daher als ein Gemenge verschiedener basischer Salze aufgefasst werden.

Da also auf dem beschrittenen Wege keine Charakterisirung zu erzielen war, ging ich dazu über, andere Salze darzustellen, um auf diese Weise über ihr bis jetzt noch wenig erforschtes Verhalten bei der Salzbildung Aufschluss zu gewinnen.

Experimenteller Theil.

A. Basische Bleiacetate.

Die basischen Bleiacetate sind von Löwe[1]) untersucht worden. Derselbe hat das einfach und zweifach basische Salz durch Behandeln von neutralem Bleiacetat mit Bleiglätte erhalten. Die ebenfalls bis dahin als basische Bleiacetate angesehenen Salze, das eindrittel und fünffach basische, sind durch seine Forschungen als Gemenge des einfach basischen Salzes mit neutralem resp. Bleioxyd erkannt worden. Eine zweite Methode Löwe's zur Darstellung von zweifach basischem Bleiacetat beruht auf der Fällung derselben mit Ammoniak aus dem neutralen Salz in ganz bestimmten Koncentrationsverhältnissen. Bei Zugabe von ungenügender Menge Ammoniak erhält er einfach basisches Salz, bei Anwendung im Ueberschuss zweifach basisches und Bleihydrat, welch' letzteres in dem gebildeten zweifach basischen Salz zum Theil in Lösung geht, aber auf nochmaligen Zu-

[1]) Journ. prakt. Chem. 98. 385.

satz von Ammoniak sich wieder ausscheidet. Es gelang ihm jedoch mit keiner seiner beiden Methoden ein höher basisches Salz zu gewinnen.

Auf dieselbe Weise wie Löwe hat auch der französische Chemiker Payen[2]) mit Ammoniak das zweifach basische Salz dargestellt; auch er giebt kein basischeres Salz an.

I. Untersuchung des käuflichen Bleiessigs auf seinen Gehalt an basisch gebundenem Blei.

Der käufliche Bleiessig wird in den Apotheken nach bestimmten Vorschriften der Pharmakopoe dargestellt. Da sein Gehalt an basisch gebundenem Blei ein sehr geringer ist, wie später gezeigt wird, kann er nur zur Fällung von mehr-basischen Säuren verwandt werden, wie dieses bei der Darstellung von Aepfelsäure und Citronensäure erwähnt worden ist.

Bei den meisten Oxysäuren ruft er eine solche nicht hervor, sondern bildet die wasserlöslichen neutralen Salze.

Um seinen Gehalt an basischem Bleiacetat zu bestimmen, schlug ich folgendes Verfahren ein.

10 ccm Bleiessig wurden zur Bestimmung des Gesammtbleigehalts mit Schwefelsäure gefällt und ergaben:

3,1526 g $PbSO_4$; 2,154 g Pb.

---

[2]) Ann. ch. phys. [4] 8. 303.

Weitere 10 ccm wurden zur Ermittlung des in der Gesammtmenge an Essigsäure gebundenen Bleies mit Normalschwefelsäure im Ueberschuss versetzt, und dieser mit der durch diese Operation freigewordenen Essigsäure mit Normalnatronlauge zurücktitrirt.

Aus dem Mehrverbrauch der letzteren konnte dann der Gehalt an Essigsäure, und somit auch das an dieselbe gebundene Blei berechnet werden. Auf diese Weise wurde in 10 ccm ein Gehalt von 1,542 g an Essigsäure gebundenem Blei gefunden.

Es ist demnach in dem Bleiessig:

12,12 % Pb an Essigsäure gebunden,

4,90 % Pb basisch gebunden vorhanden. Mithin enthält er neben dem basischen Bleiacetat noch eine grosse Menge von neutralem Bleisalze.

II. Zweifach basisches Bleiacetat.

a) Aus reinem Bleihydroxyd und neutralem essigsauren Blei.

Bleiglätte wirkt bekanntlich auf neutrales Bleiacetat zur Bildung basischer Salze nur sehr langsam ein. Da ich mir von Bleihydroxyd einen besseren Erfolg versprach, suchte ich mir dasselbe vollkommen rein herzustellen; dies gelang durch Fällung von Bleiacetat mit reinem Barythydrat auf folgende Weise.

In eine lauwarme verdünnte Bleiacetatlösung wird unter ständigem Umrühren nach und nach

eine klare, nicht zu koncentrirte Lösung von Barythydrat zugegeben.

Hierbei fällt Bleihydroxyd als schwerer pulveriger Niederschlag aus, der sich schnell zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, und das Präparat erst durch Dekantiren mit heissem Wasser und dann durch Filtriren und Auswaschen so lange gereinigt, bis in dem Filtrat keine Barytreaktion mehr auftritt.

Es ist nöthig, diese Operation mit ausgekochtem Wasser und möglichst schnell vorzunehmen, da man sonst ein durch kohlensauren Baryt verunreinigtes Präparat bekommt.

Das reine Bleihydrat wird über Schwefelsäure getrocknet und als Pulver oder mit Wasser aufgeschlemmt, bei der Weiterverarbeitung benutzt.

Bei der erstmaligen Darstellung von Bleihydroxyd auf die eben beschriebene Weise, wurde mit heisser koncentrirter Bleiacetat- und Barythydratlösung gearbeitet. Beim Ineinandergiessen der beiden Lösungen fiel ein schöner krystallinischer Körper in gelblich-grauen silberglänzenden Blättchen aus. Da ich mir über diese Reaktion keinen Aufschluss zu geben wusste, wurden die in heissem Wasser vollkommen unlöslichen Krystalle abfiltrirt, sorgfältig mit solchem ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Da qualitativ in dem Präparate nur Blei nachweisbar war, wurde eine Bestimmung desselben gemacht.

0,2115 g gaben 0,2871 Pb S O_4.

Gefunden:	Berechnet für Pb O:
92,72 % Pb	92,82 % Pb.

Mithin bildet sich bei Anwendung heisser concentrirter Lösungen wasserfreies krystallisirtes Bleioxyd, in verdünnten lauwarmen Lösungen dagegen amorphes Bleihydroxyd.

Diese Beobachtung ergänzt die ältere Erfahrung, dass beim Versetzen von Bleiacetat mit warmer Kalilauge ebenfalls krystallisirtes Bleioxyd entsteht.

Das auf die oben beschriebene Weise erhaltene reine Bleihydroxyd wird zur Darstellung von zweifach basischem Bleiacetat mit kohlensäurefreiem Wasser aufgeschlemmt und in kleinen Portionen einer siedenden Bleiacetatlösung, von der Concentration 1 : 10, so lange zugegeben, bis nichts mehr gelöst wird. Bei dieser Operation scheidet sich etwas Bleioxyd in gelblich amorpher Masse ab.

Von diesem und dem eventuell gebildeten Bleikarbonat wird abfiltrirt, und die klare Lösung sofort in grossen Schalen über freier Flamme möglichst schnell eingedampft, bis starke Krystallisation eintritt.

Den steifen Krystallbrei bringt man rasch in einen mit einer Natronkalkröhre gut verschlossenen Kolben und überlässt ihn 24 Stunden der Krystallisation. Bei dieser Methode kommt es sehr darauf an, dass sämmtliche Operationen möglichst

schnell hintereinander ausgeführt werden, um den zersetzenden Einfluss der Kohlensäure von dem Salze fernzuhalten.

Nach 24 Stunden war das Salz völlig ausgeschieden. Es wurde auf der Saugpumpe abfiltrirt, mit kaltem ausgekochtem Wasser ausgewaschen, zweimal in heissem Wasser gelöst und durch Eindampfen wieder zur Krystallisation gebracht.

Die zum Schlusse erhaltenen schönen Krystalle in Form weisser glänzender Blättchen wurden im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz für die Analyse getrocknet.

1. 0,1518 g Subst. gaben 0,1786 $PbSO_4$.
2. 0,2662 g Subst. gaben
   0,0630 g CO_2 und 0,0214 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $(C_2H_3O_2)_2PbPb_2O_2$:
80,37 % Pb	80,54 % Pb
6,42 % C	6,23 % C
0,85 % H	0,77 % H.

Es entsteht auf diese Weise also das zweifach basische Bleiacetat ohne Krystallwasser. Es ist in kaltem, wie in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt beim Eindampfen seiner Lösungen entweder in Form von Blättchen oder in feinen büschelförmig aneinander gelagerten Nadeln aus.

Alkohol fällt es aus seiner wässerigen Lösung als feines Pulver. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne vorher zu schmelzen unter Verkohlen.

b) Durch Fällen mit Ammoinak aus neutralem Bleiacetat.

Da Löwe und Payen in ihren Untersuchungen über Bleiacetate durch Versetzen von neutralem Bleiacetat mit Ammoniak ein Salz von derselben Zusammensetzung gefunden haben, so stellte ich mir, um die Identität der beiden nachzuweisen, dasselbe nach ihrer Vorschrift dar. 100 ccm einer bei 30° gesättigten Bleiacetatlösung wurden mit 100 ccm ausgekochtem kaltem Wasser verdünnt, das Gemisch auf 80° erwärmt und hierzu 100 ccm Wasser von 60°, welchem 20 ccm Ammoniak vom spec. Gewicht 0,93 zugesetzt waren, gefügt.

Der Kolben, in dem sich dieses Gemenge befand, wurde durch eine Natronkalkröhre vor der Kohlensäure der Luft geschützt.

Beim langsamen Erkalten schieden sich an den Wänden und am Boden desselben feine nadelförmige Krystalle warzenförmig aneinander gelagert ab. Nach 24 Stunden war das Salz völlig ausgeschieden.

Die Krystalle wurden abfiltrirt und mit kaltem ausgekochtem Wasser ausgewaschen, und das noch anhaftende Ammoniak zwischen Filtrirpapier ausgepresst. Zur völligen Entfernung des letzteren wurden sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Nachdem keine Ammoniakreaktion sich mehr zeigte, wurde das Präparat der Analyse unterworfen.

0,2444 g Subst. gaben 0,2889 $PbSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_2H_3O_2)_2PbPb_2O_2$:
80,48 % Pb	80,54 % Pb.

Es zeigt also dieses Salz dieselbe Zusammensetzung wie das mit Bleihydroxyd dargestellte.

Eine Ausbeutebestimmung des auf die eben beschriebene Weise erhaltenen Bleiacetats gab folgendes Resultat. Aus 100 ccm einer bei 30° gesättigten neutralen Bleiacetatlösung wurden 35 g basisches Salz gewonnen; also, da die Löslichkeit von essigsaurem Blei bei dieser Temperatur 59,97 g auf 100 ccm beträgt, 55,86 % des Ausgangsmaterials.

Dieser guten Ausbeute und des einfacheren Verfahrens wegen wurde diese Methode zur Darstellung des zweifach basischen Bleiacetats für die späteren Versuche stets angewandt.

III. Dreifach basisches Bleiacetat.

Ein höher basisches Salz, als das zweifache, war bisher, wie oben erwähnt, nicht bekannt.

Um ein solches zu erhalten, unterwarf ich das zweifach basische Bleiacetat der Einwirkung von reinem Bleihydroxyd. Eine klare Lösung desselben wurde zum Kochen erhitzt, und hierzu nach und nach die für das nächst höhere basische Salz berechnete Menge von frisch zubereitetem Bleihydroxyd in möglichst fein aufgeschlemmter Form

zugegeben. Nach etwa 5 Minuten Kochen war bis auf eine kleine Trübung alles zugesetzte Bleihydroxyd gelöst, und bei weiterem Erhitzen wurde in der fast klaren Lösung eine leichte flockige Ausscheidung bemerkt.

Sofort wurde abfiltrirt und das Filtrat unter Kohlensäureabschluss sich selbst überlassen. Schon beim Erkalten begann ein Körper in den eben erwähnten Flocken sich auszuscheiden, die sich bei tagelangem Stehen bedeutend vermehrten und sich am Boden des Gefässes absetzten. Zur Analyse wurde ein Theil der Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure so lange eingeengt, bis sich eine zu derselben genügende Menge Salz abgeschieden hatte. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit kaltem ausgekochtem Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz zur Analyse getrocknet. Ich führte dieselbe zweimal mit gesondert dargestellten Mengen des Präparates aus.

Die Uebereinstimmung der Analysen führen zu der Formel $(C_2H_3O_2)_2PbPb_3O_3 + H_2O$. Das Krystallwasser entweicht bei 100° im Vakuum.

1. 0,1864 g Subst. gaben 0,2232 g $PbSO_4$.
2. 0,2292 g Subst. gaben 0,2743 g $PbSO_4$.
3. 0,2395 g Subst. gaben 0,0432 g CO_2,
   — g H_2O.
4. 0,2665 g Subst. gaben 0,04709 g CO_2
   und 0,0210 g H_2O.
5. Zur Wasserbestimmung wurden 0,3398 g

Subst. im Vakuum bei 100° getrocknet und ergaben eine Gewichtsabnahme von 0,0037 g.

Berechnet für
$(C_2H_3O_2)_2PbPb_3O_3 + H_2O$:

81,81 % Pb
4,74 % C
0,79 % H
1,78 % H_2O.

Gefunden:

I.	II.
1. 81,75 % Pb	2. 81,72 % Pb
3. 4,88 % C	4. 4,80 % C
— % H	0,86 % H

5. 1,90 % H_2O.

Das abgeschiedene dreifach basische Salz ist in Wasser sehr schwer löslich, während es andererseits wie schon bei der Beschreibung seiner Darstellung erwähnt wurde, recht langsam aus seinen Lösungen ausfällt.

Ein noch höher basisches Salz zu erhalten, ist mir trotz aller Bemühungen nicht gelungen.

Basisches Bleinitrat.

Bei einem Versuche, das zweifach basische Bleiacetat mit Bleihydroxyd darzustellen, welches aus Bleinitratlösung mit Ammoniak gefällt war, resultirte ein in kaltem Wasser schwer lösliches Salz, welches salpetersäurehaltig war. Anfangs wurde dasselbe für ein Doppelsalz von Bleinitrat und

essigsaurem Blei gehalten. Die nähere Untersuchung der reinen Verbindung zeigte, dass sich hier das längst bekannte basische Bleinitrat gebildet hatte.

1. 0,1730 g Subst. gaben 0,1835 g $PbSO_4$.
2. 0,5536 g Subst. gaben bei 22° und 766 mm Druck 23 ccm N.

Gefunden:	Berechnet für $Pb<\begin{matrix}OH\\NO_3\end{matrix}$:
72,41 % Pb	72,37 % Pb
4,78 % N	4,89 % N.

B. Bleipropionate.

Die Bleisalze der Propionsäure hat Strecker[3]) durch seine Untersuchungen näher erforscht.

Das neutrale Salz, welches er durch Behandeln von wässriger Propionsäure mit Bleiglätte erhielt, bleibt beim Einengen im Vakuum nach seiner Angabe als gummiartige Masse zurück, welche unter keinen Umständen zum Krystallisiren zu bringen war. Wässrige Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd auf dem Wasserbade verdunstet, hinterliess im Rückstande ein basisches Bleisalz. Aus diesem mit kaltem Wasser ausgezogen, erhält er es krystallisirt durch Eindampfen, wobei es sich

[3]) Ann. 92. 80.

in der Wärme in feinen Nadeln abscheidet. Nach seiner Angabe besitzt es die Formel:

$$(C_3 H_5 O_2)_2 Pb . Pb O.$$

Diese giebt auch Renard[4]) an, der das Salz auf die gleiche Art hergestellt hat, während Linnemann[5]) es nach der Formel $3(C_3H_5O_2)_2Pb + 4PbO$ zusammengesetzt erklärt. Höher basische Propionate sind nicht dargestellt worden.

I. Neutrales Bleipropionat.

Dasselbe wurde statt nach der Angabe Strecker's mit Bleiglätte durch Neutralisiren von wässriger Propionsäure mit Bleikarbonat erhalten. Beim Eindampfen der filtrirten Lösung bleibt es als dicker Syrup zurück. Krystallisirt erhält man das Präparat auf folgende Weise.

Eine kleine Menge des Salzes wurde in wenig verdünntem, heissen Alkohol gelöst, und soviel absoluter Aether zugesetzt, bis gerade eine schwache Trübung sich zeigte, die beim Erwärmen wieder verschwand. Nach 24stündigem Stehen hatten sich am Boden des Gefässes wohl ausgebildete Krystalle theils nadelförmig, theils in strahliger Masse ausgeschieden.

Nun wurde die ganze Menge des als Syrup erhaltenen Propionats in verdünntem Alkohol gelöst

---

[4]) Compt. rend. 104. 913.
[5]) A. 160. 217.

und in der Wärme bis zur vorübergehenden Trübung Aether zugegeben. Nach Hinzufügen des vorher erhaltenen festen Salzes begann nach kurzer Zeit die Krystallisation, die nach 2 Tagen ihr Ende erreicht hatte. Dieses war daran zu erkennen, dass auf Zusatz von Alkohol und Aether keine Trübung mehr entstand.

Ein Theil des Salzes wurde zur Analyse umkrystallisirt, abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,2669 g Subst. gaben 0,2289 $PbSO_4$.
2. 0,1878 g Subst. gaben 0,1382 g CO_2 und 0,0479 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $(C_3H_5O_2)_2Pb$:
1. 58,56 % Pb	58,63 % Pb
2. 20,08 % C	20,39 % C
2,82 % H	2,81 % H.

Das krystallisirte Salz löst sich leicht in Wasser und Alkohol, in Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen bräunt es sich und zersetzt sich, ohne vorher zu schmelzen.

II. Einfach basisches Bleipropionat.

Die Verbindung kann auf dreierlei Weise erhalten werden:

1. Durch Behandeln von wässriger Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd. Wie

vorhin angegeben, theilen Strecker und Renard einerseits, Linnemann andererseits für dieses unter denselben Bedingungen entstandene Salz verschiedene Zusammensetzungen mit. Es war nun meine Aufgabe, zu ermitteln, welche von beiden Formeln die zutreffende sei. Hierzu wurden 3 g verdünnte Propionsäure mit überschüssigem Bleioxyd auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft.

Der Rückstand wurde mit kaltem Wasser aufgenommen, einige Zeit bei 80° digerirt und durch ein Thonfilter abgesaugt, da durch gewöhnliche Filter keine reine Lösung zu erhalten war. Diese wurden sodann so lange durch Kochen eingeengt, bis feine Krystallnadeln auszufallen begannen. Zur völligen Krystallisation wurde im Vakuum über Schwefelsäure weiter eingeengt. Die abgeschiedenen feinen Nadeln wurden abfiltrirt, zur Analyse umkrystallisirt und im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrocknet.

1. 0,2104 g Subst. gaben 0,1437 g $PbSO_4$.
2. 0,2622 g Subst. gaben 0,1185 g CO_2 und 0,0401 H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $(C_3H_5O_2)_2PbPbO$:
71,77 % Pb	71,87 % Pb.
12,31 % C	12,50 % C
1,67 % H	1,75 % H.

Das auf obige Weise hergestellte Bleipropionat hat mithin die von Strecker und Renard aufgestellte Formel $(C_3H_5O_2)_2PbPbO$, und entspricht

nicht der von Linnemann aufgestellten Formel $3\,Pb\,(C_3H_5O_2)_2 + 4\,Pb\,O$.

2. Durch Fällen des neutralen Propionats mit Ammoniak. Ausgehend von der Thatsache, dass sich beim Versetzen einer neutralen Bleiacetatlösung mit Ammoniak ein basisches Bleisalz bildet und gestützt auf die Angabe Strecker's [6]), dass bei Zugabe von Ammoniak zu einer Lösung von neutralem Bleipropionat ein amorpher Niederschlag entsteht, der sich beim Kochen löst, und beim Erkalten in feinen Nadeln wieder ausscheidet, wurde der Versuch gemacht, nach dieser Methode zu einem basischen Bleipropionat zu gelangen.

5 g neutrales Salz wurden in 30 ccm Wasser gelöst und in die klare heisse Lösung allmählich 10 ccm Ammoniak eingetragen.

Bei schon geringer Abkühlung beginnt an den Wänden des Gefässes eine Abscheidung von feinen Nadeln gruppenförmig als kleine Warzengebilde aneinandergelagert. Nach 24 Stunden war die Krystallisation vollendet. Die Krystalle wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Das reine Präparat über Schwefelsäure im Vakuum zur Analyse getrocknet.

1. 0,2941 g Subst. gaben 0,3091 $PbSO_4$.
2. 0,2052 g Subst. gaben 0,0937 CO_2 und 0,0314 H_2O.

[6]) A. 92. 80.

Gefunden:	Berechnet für $(C_3H_5O_2)_2PbPbO$:
1. 71,78 % Pb	71,87 % Pb
2. 12,48 % C	12,50 % C
1,70 % H	1,75 % H.

Das Salz ist identisch mit dem vorher beschriebenen; es entsteht nicht wie bei dem essigsauren Blei unter denselben Bedingungen ein zweifach basisches Salz.

3. Durch Auflösen von reinem Bleihydroxyd in neutralem Salz. Ebenso wie sich in neutralem Bleiacetat Bleihydroxyd auflöst, und damit basische Salze bildet, zeigte der Versuch, dass sich das neutrale Propionat gerade so verhält. 5 g desselben wurden in 100 g heissem Wasser gelöst, zum Sieden erhitzt, und die auf das einfache basische Salz berechnete Menge Bleihydroxyd, fein aufgeschlemmt, allmählich zugegeben. Dasselbe löste sich vollkommen auf; beim Eindampfen auf dem Wasserbade schied sich plötzlich ein Körper in feinen Nadeln ab. Bei einem zweiten Versuche, bei welchem concentrirte neutrale Salzlösung verwandt wurde, bildete sich bei jedesmaliger Zugabe einer kleinen Menge Bleihydroxyd sofort das basische Salz.

Umkrystallisirt, abgesaugt, und mit Alkohol und Aether ausgewaschen, gab es nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure folgendes Analysenresultat.

0,2280 g Subst. gaben 0,2401 $PbSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_3H_5O_2)_2PbPbO$:
71,92 % Pb	71,87 % Pb.

Mithin hat auch diese Methode das einfach basische Salz ergeben.

Es ist leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in heissem; in Folge dessen scheidet es sich beim Kochen einer koncentrirten Lösung oft plötzlich in feinen Nadeln ab; bisweilen fällt es dabei auch als weisses amorphes Pulver zu Boden. In absolutem Alkohol ist es schwer, leichter in verdünntem löslich Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne vorheriges Schmelzen. Giebt man seine Lösung zu verdünnten Oxysäuren, z. B. Glycerinsäure, so werden dieselben als basische Bleisalze ebenso wie durch die basischen Bleiacetate ausgefällt.

Ein höher basisches Bleipropionat herzustellen, glückte nicht.

C. Bleisalze der Oxysäuren.

Die neutralen Bleisalze der Oxysäuren wurden hergestellt durch Kochen dieser oder ihrer Laktone mit reinem Bleikarbonat, die basischen durch Fällen der Säuren oder neutralen Salze mit zweifach oder dreifach basischem Bleiacetat. Verwandt zu diesen Versuchen wurden die Glykolsäure, Glycerinsäure, Arabonsäure und Glykoheptonsäure.

I. Basisches Bleiglykolat.

1 g Glykolsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm der 20procentigen Lösung von zweifach basischem Bleiacetat versetzt. Sofort schied sich ein schwerer pulveriger Niederschlag aus. Da derselbe in Wasser und Alkohol unlöslich war, mithin nicht umkrystallisirt werden konnte, wurde er direkt analysirt.

1. 0,1960 g Subst. gaben 0,2110 $PbSO_4$.
2. 0,2521 g Subst. gaben 0,0770 CO_2 und 0,0197 H_2O.

Gefunden:

1. 73,52 % Pb
2. 8,33 % C
   0,87 % H.

Im Folgenden ist eine Berechnung des einfach und zweifach basischen glykolsauren Blei zusammengestellt.

Berechnet für

1. $(C_3H_3O_3)_2PbPbO$:	2. $(C_2H_3O_3)_2PbPb_2O_2$:
71,37 % Pb	77,33 % Pb
8,27 % C	5,97 % C
1,03 % H	0,74 % H.

Bei dem verhältnissmässig geringen Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt der gewonnenen Verbindung, ist hauptsächlich die Bleibestimmung zur Aufklärung der Zusammensetzung ausschlaggebend.

Dieselbe deutet bei diesem Versuche darauf hin, dass ein Gemenge des einfach und zweifach basischen Salzes entstanden ist.

Bei einem zweiten Versuch liess ich Säure und basisches Bleiacetat in verdünnten heissen Lösungen auf einander einwirken. 1 g Glykolsäure, in 50 ccm kochendem Wasser gelöst, wurde mit 10 ccm der 20procentigen Lösung von zweifach basischem Bleiacetat, die selbst mit heissem Wasser auf 60 ccm verdünnt war, versetzt. Es fiel sofort ein dicker, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag aus. Dieses in Wasser unlösliche Umsetzungsprodukt wurde heiss abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure zur Analyse getrocknet.

0,2358 g Subst. gaben 0,2528 g $PbSO_4$.

Gefunden:

73,24 % Pb.

Das Resultat lässt die Annahme gerechtfertigt erscheinen, dass nach dieser Methode dasselbe Salz entstanden sei wie nach der ersten.

Zu einem dritten Versuche wurde 1 g Säure in 20 g Wasser gelöst und hierzu 10 ccm einer 20procentigen Lösung von dreifach basischem Salz gegeben, welche auf 50 ccm verdünnt war. Wie die beiden ersten Male fiel auch hier in der Hitze der schnell sich zusammenballende Niederschlag aus. Zur Analyse filtrirt und im Vakuum getrocknet, gab er ein mit den vorhergehenden Körpern übereinstimmendes Resultat.

0,1802 g Subst. gaben 0,1939 g $PbSO_4$.

Gefunden:
73,47 % Pb.

Nun liess ich basisches Bleiacetat auf eine Lösung von neutralem glykolsaurem Blei einwirken. Dieses wurde aus verdünnter Säure und Bleikarbonat hergestellt, und vor der Verwendung durch eine Analyse auf seine Reinheit geprüft.

0,3463 g Salz gaben 0,2942 g $PbSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C_2H_3O_3)_2Pb$:
57,92 % Pb	57,98 % Pb.

1 g dieses Salzes wurde in 50 ccm Wasser gelöst und zum Sieden erhitzt; hierzu 10 ccm einer 20 procentigen Lösung von zweifach basischem Bleiacetat zugegeben, welche auf das Dreifache ihres Volumens verdünnt war. Sofort schied sich auch diesses Mal analog den vorhergehenden Versuchen ein dicker Niederschlag aus, der unter dem Mikroskop feine Nadeln erkennen liess. Das wasserunlösliche Salz wurde abfiltrirt, ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2925 g Subst. gaben 0,2400 $PbSO_4$.

Gefunden:
73,66 % Pb.

Wie aus den 4 Bleibestimmungen der Salze, deren Darstellung jedesmal auf einem anderen Wege geschah, hervorgeht, müssen die entstan-

denen Körper eine konstante gleiche Zusammensetzung haben, obschon sich für sie keine wahrscheinliche Formel berechnen lässt. Der Grund der Abweichung von einer solchen ist ein Gehalt an Essigsäure. Dieselbe wurde durch Digeriren des Salzes mit Schwefelsäure, und Ueberdestilliren eines Theils des entstandenen Umsetzungsproduktes isolirt und konnte in dem erhaltenen Destillat als Silbersalz nachgewiesen werden.

II. Basische Bleisalze der Glycerinsäure.

1 g Glycerinsäure wurde in 20 ccm Wasser gelöst und in der Kälte mit 10 ccm 20 procentiger zweifach basischer Bleiacetatlösung versetzt. Augenblicklich fiel ein feiner weisser krystallinischer Niederschlag aus. Beim Erwärmen löste er sich und krystallisirte beim Erkalten in feinen Nadeln wieder aus.

Bei diesem ersten Versuche wurde das in kaltem Zustande erhaltene Präparat ohne vorheriges Umkrystallisiren abgesaugt, im Vakuum getrocknet und analysirt.

1. 0,1752 g Subst. gaben 0,1865 $PbSO_4$.
2. 0,2533 g Subst. gaben 0,0753 g CO_2
   und 0,0285 H_2O.

Gefunden:

1. 72,65 % Pb
2. 8,09 % C
   1,22 % H.

Zum Vergleich mit diesen Zahlen führe ich die procentige Zusammensetzung der verschiedenen in Betracht kommenden basisch-glycerinsauren Salze an.

Berechnet für

1. $(C_3H_5O_4)_2PbPbO$:

64,68 % Pb
11,25 % C
1,56 % H.

2. $(C_3H_5O_4)_2PbPb_2O_2$:

71,95 % Pb
8,34 % C
1,15 % H.

3. $(C_3H_5O_4)_2PbPb_3O_3$:

76,24 % Pb
6,62 % C
0,92 % H.

Die Analyse des erhaltenen Salzes liegt dem zweifach basischen nahe, zeigt aber doch solche Differenzen, dass man es nicht ohne Weiteres als dieses ansehen kann. Da eine zweite Bleibestimmung ein gleiches Resultat ergab, 72,57 % Pb, nahm ich an, dass ich keinen reinen Körper erhalten hatte.

Das Präparat wurde nun auf die oben beschriebene Weise nochmals dargestellt, in heissem Wasser gelöst, filtrirt und der Krystallisation überlassen. Nach 24 Stunden war dieselbe vollendet und es hatte sich das Salz an den Wänden des Gefässes in feinen Krystallnadeln ausgeschieden.

Dieselben wurden abfiltrirt, nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vakuum über Schwefelsäure zur Analyse getrocknet.

0,2618 g Subst. gaben 0,2813 g $PbSO_4$.

Gefunden:

73,33 % Pb.

Die Zusammensetzung dieses Präparates ist eben so wenig mit einer der oben erwähnten Formeln in Einklang zu bringen. Auch eine Fällung mit dreifach basischem Salze führte zu keinem befriedigenden Ergebniss. Grund hierzu ist der Gehalt an Essigsäure, die auch in diesen Verbindungen sich nachweisen liess.

III. Bleisalze der Arabonsäure.

a) Neutrales Salz.

0,5 g Arabonsäurelakton wurden mit Bleikarbonat im Ueberschuss bis zur neutralen Reaktion gekocht, von dem überschüssigen Bleikarbonat abfiltrirt und anfangs auf dem Wasserbade zum Schlusse im Vakuum eingeengt. Das gebildete Salz blieb als Oel zurück und war auch bei längerem Stehen im Exsikkator nicht zur Krystallisation zu bringen. Jedoch in heissem Wasser gelöst, mit Alkohol bis zur Trübung versetzt, fällt es beim Erkalten krystallinisch aus. Abgesaugt und mit Alkohol und Aether ausgewaschen, wurde es zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

1. 0,1689 g Subst. gaben 0,0949 g $PbSO_4$.
2. 0,2727 g Subst. gaben 0,2200 g CO_2 und 0,0812 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $[CH_2OH(CHOH)_3CO_2]_2Pb$:
38,36 % Pb	38,54 % Pb
22,00 % C	22,34 % C
3,30 % H	3,55 % H.

Das Salz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether, und wird auf deren Zusatz aus seiner wässrigen Lösung ausgeschieden. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

b) Basisches Bleisalz der Arabonsäure.

0,8 g neutrales Salz wurden in 30 ccm kochendem Wasser gelöst und mit 10 ccm zweifach basischem Bleiacetat versetzt. Wie bei den vorhergehenden Säuren wurde ein weisser wasserunlöslicher Niederschlag erhalten, der nach dem Erkalten abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure im luftleeren Raum zur Analyse getrocknet wurde.

0,2496 g Subst. gaben 0,2587 g $PbSO_4$.

Gefunden:

70,79 % Pb.

Der Bleigehalt der basisch arabonsauren Salze ist folgender:

Berechnet für:

1. Einfach bas. Salz 54,47 % Pb
2. Zweifach „ „ 63,17 % Pb
3. Dreifach „ „ 68,65 % Pb
4. Vierfach „ „ 72,42 % Pb.

Die in dem erhaltenen Präparate gefundene Menge Blei stimmt mit keinem der theoretisch denkbaren Salze überein. Es muss also dasselbe ein Gemenge verschiedener basischer Verbindungen sein. Ebenso ist auch Essigsäure darin nachweisbar.

IV. Basisch α-glykoheptonsaures Blei.

1 g α-Glykoheptonsäure wurde in 50 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm der zweifach basischen Bleiacetatlösung versetzt. In der Kälte entsteht kein Niederschlag, erst beim Erhitzen und auch nur bei basischem Acetat im Ueberschuss fällt eine reichliche Menge Salz aus, welches unter dem Mikroskop feine Nadeln erkennen lässt. Hat man ungenügend basisches Bleisalz zugesetzt, so löst sich der beim Erwärmen auf etwa 40° entstehende Niederschlag bei höherer Temperatur wieder auf und erscheint erst wieder auf weitere Zugabe von Bleiacetatlösung. Er wurde auf der Pumpe abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen und im Vakuum zur Analyse getrocknet.

0,2510 g gaben 0,2508 g $PbSO_4$.

Gefunden:

68,24 % Pb.

Der Bleigehalt der basisch glykoheptonsauren Salze ist folgender:

1. Einfach bas. Salz 47,04 % Pb
2. Zweifach „ „ 56,14 % Pb

3. Dreifach bas. Salz 62,30 % Pb
4. Vierfach „ „ 66,68 % Pb
5. Fünffach „ „ 69,97 % Pb.

Wie aus diesen Ergebnissen hervorgeht, konnten durch Fällen der Oxysäuren mit den basischen Bleiacetaten keine reinen Präparate erzielt werden; es musste daher dieser Weg, der wohl zu ihrer Reingewinnung, aber zu ihrer Charakterisirung nicht geeignet ist, aufgegeben werden. Letztere wurde vielmehr durch ihr Verhalten bei der Salzbildung zu erreichen gesucht, wozu ich nach diesen Versuchen überging.

Die Untersuchungen wurden mit der Arabonsäure, Glukonsäure, Mannonsäure und Glykoheptonsäure resp. deren Laktonen vorgenommen.

Darstellung von Salzen der Oxysäuren.

I. Salze der Arabonsäure.

a) Arabonsaures Magnesium.

0,5 g Arabonsäure-Lakton wurden mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit Magnesia alba bis zur neutralen Reaktion zum Sieden erhitzt und abfiltrirt. Um eventuell gebildetes basisches Salz zu zerstören, wurde Kohlensäure eingeleitet, aufgekocht und abfiltrirt.

Das Filtrat wurde zuerst auf dem Wasserbade, dann im Exsikkator eingeengt und bleibt dabei als dicker Syrup zurück.

Uebergiesst man denselben mit absolutem Alkohol und arbeitet ihn tüchtig durch, so erstarrt er zu einer krystallinischen Masse. Diese wurde mit wenig Wasser aufgenommen und mit absolutem Alkohol versetzt, wobei eine milchige Trübung entsteht.

Beim Reiben mit einem Glasstabe beginnt eine theilweise Ausscheidung in Krystallform. Da das Salz in Alkohol etwas löslich ist, giebt man zu seiner völligen Abscheidung Aether hinzu.

Das Präparat wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure zur Analyse getrocknet.

0,3295 g Subst. gaben 0,0375 g MgO.

Gefunden:	Berechnet für $Mg[CH_2OH(CHOH)_3CO_2]_2$:
6,82 % Mg	6,77 % Mg.

In Wasser ist es sehr leicht löslich und zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an. In absolutem Alkohol und Aether ist es unlöslich. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen.

b) Arabonsaures Thallium.

1 g Arabonsäure-Lakton wurde mit 1,3 g Thalliumkarbonat bis zu dessen völliger Lösung gekocht, filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft. Der letzte Rest von Wasser wurde im Exsikkator zu entfernen gesucht. Dabei blieb das Salz als dickes Oel zurück, welches nicht krystallisirte.

In heissem Wasser wieder aufgelöst und mit Alkohol versetzt, schieden sich beim Erkalten büschelförmig an einander gelagerte Nadeln ab, die abfiltrirt, nochmals in heissem Wasser gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt werden.

Zur Analyse wurde das Salz im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das Thallium wurde als Jodür bestimmt.

0,3097 g Subst. gaben 0,2780 g Tl J.

Gefunden:	Berechnet für: $CH_2OH(CHOH)_3CO_2Tl$:
55,31 % Tl.	55,28 % Tl.

II. Salz der α-Glukonsäure.

a) α-Glukonsaures Kupfer.

0,5 g α-Glukonsäure-Lakton in Wasser gelöst, wurden mit einem Ueberschuss von frisch bereitetem schwarzen Kupferhydroxyd 2 Stunden zum Kochen erhitzt, von dem überschüssigen Kupferhydroxyd abfiltrirt, und das Filtrat durch Eindampfen auf dem Wasserbade einzuengen gesucht. Da sich jedoch bei dieser Operation reducirtes metallisches Kupfer ausschied, musste zum Eindampfen im luftleeren Raume geschritten werden. Als Rückstand blieb ein klares hellgrünes Oel, welches erst beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol und tüchtigem Durcharbeiten mit einem Glasstabe allmählich krystallinisch erstarrte. Das auf diese Weise erhaltene Salz wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz zu bringen gesucht. Da dieselbe auf diesem Wege nicht zu erreichen war, wurde es im Vakuum bei 80° getrocknet. Die Analyse zeigte folgende Zahlen:

1. 0,2799 g Subst. gaben 0,0479 g Cu O.
2. 0,1894 g Subst. gaben 0,2222 g CO_2
   und 0,0812 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $[CH_2OH(CHOH)_4CO_2]_2Cu$:
13,70 % Cu	13,98 % Cu
31,88 % C	31,76 % C
4,80 % H	4,85 % H.

Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser und wird aus seiner Lösung durch Alkohol als Oel ausgefällt. An der Luft zieht es begierig Feuchtigkeit an. Beim Erhitzen zersetzt es sich ohne vorher zu schmelzen.

b) α-Glykonsaures Magnesium.

Das Salz wurde ebenso dargestellt wie dasjenige der Arabonsäure. Die wässrige Lösung, mit Alkohol versetzt, trübt sich und giebt durch Reiben mit einem Glasstabe einen krystallinischen Niederschlag. Dieser wurde abfiltrit, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und konnte im Trockenschrank bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht werden.

0,2807 g Subst. gaben 0,0271 g Mg O.

Gefunden:	Berechnet für $[CH_2OH(CHOH)_4CO_2]_2Mg$:
5,77 % Mg	5,79 % Mg.

In seinem Verhalten gleicht es vollkommen dem arabonsauren Magnesium. Beim Erhitzen färbt es sich bei 190° braun, bei 220° tritt Verkohlung ein.

c) α-Glukonsaures Thallium.

1 g Glukonsäure wurden mit der berechneten Menge Thalliumkarbonat ebenso behandelt wie die Arabonsäure zur Herstellung des betreffenden Salzes. Auf Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Lösung von glukonsaurem Thallium fällt das Präparat in feinen gruppenförmig aneinander gelagerten Nadeln aus, welche abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden.

0,3249 g Subst. gaben 0,2691 g Tl J.

Gefunden:	Berechnet für $CH_2OH(CHOH)_4CO_2Tl$:
51,03 % Tl	51,12 % Tl.

Das Salz zeigt ein analoges Verhalten wie das arabonsaure Thallium.

Mit der Glukonsäure wurde noch der Versuch gemacht, ein Palladiumsalz herzustellen. Er musste aber aufgegeben werden, da bei der Einwirkung der Säure auf Palladiumhydroxyd durch Reduktion letzteres metallisch ausgeschieden wurde. Lässt man die beiden Substanzen im luftleeren Raum aufeinander einwirken, so erhält man wohl das Salz als goldgelbes Oel, aber auf keine Weise gelang es, dasselbe zur Krystallisation zu bringen.

III. Salze der Mannonsäure.

a) Mannonsaures Blei.

0,5 g Säure, mit Wasser verdünnt, werden mit reinem Bleikarbonat bis zur neutralen Reaktion erhitzt, von dem Ueberschuss des letzteren abfiltrirt, und die wässrige Lösung des Salzes mit Alkohol und Aether versetzt.

Die hierbei entstehende Trübung giebt beim Reiben mit einem Glasstabe ein feines krystallinisches Pulver.

Zum völligen Auskrystallisiren lässt man 24 Stunden im Eisschrank stehen, filtrirt, wäscht mit Alkohol und Aether aus und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

0,2982 g Subst. gaben 0,1518 $PbSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $[CH_2OH(CHOH)_4CO_2]_2Pb$:
34,64 % Pb	34,67 % Pb.

Das Salz ist in Wasser leicht, in Alkohol gar nicht löslich.

Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Verkohlen.

b) Mannonsaures Magnesium.

0,5 g Säure werden mit Magnesia alba gerade so behandelt wie die vorhergehenden Säuren. Auf Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Lösung des Salzes scheidet sich beim Reiben mit einem Glasstabe ein feines weisses Krystallpulver aus,

welches filtrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, im Trockenschrank bei 100° zur Gewichtskonstanz gebracht werden konnte.

0,3883 g Subst. gaben 0,0381 g Mg O.

Gefunden:	Berechnet für $[CH_2OH(CHOH)_4CO_2]_2Mg$:
5,86 % Mg	5,79 % Mg.

Sein Verhalten gleicht vollkommen dem glukonsauren Magnesium.

c) Mannonsaures Thallium.

Das Präparat wurde auf gleiche Weise hergestellt wie die vorhergehenden Thalliumsalze.

Beim Versetzen der klaren Lösung mit Alkohol fiel das Salz als dicker Syrup aus. Als nach 24 Stunden noch keine Krystallisation eingetreten war, wurde nochmals Alkohol zugegeben.

Jetzt schieden sich aus der über dem Syrup stehenden klaren Flüssigkeit feine Krystallnadeln aus, welche bewirkten, dass sich nun auch das Oel in eine krystallinische Masse verwandelte.

Das erhaltene Salz wurde abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und im Exsikkator über Schwefelsäure zur Analyse getrocknet.

0,2664 g Subst. gaben 0,2201 g Tl J.

Gefunden:	Berechnet für $CH_2OH(CHOH)_4CO_2Tl$:
50,90 % Tl	51,12 % Tl.

In seinem Verhalten entspricht es dem glukonsauren Thallium.

Die Versuche, mit der Mannonsäure ein Zink-, Kadmium- und Antimonsalz darzustellen, führten zu keinem Resultate. Um letzteres zu erhalten wurde Antimonhydroxyd verwandt, welches aber überhaupt nicht seiner säureartigen Natur wegen mit den Laktonen in Reaktion tritt.

Das Kadmium- und Zinksalz wurden als Oele erhalten, die sich beim Uebergiessen mit Alkohol in eine amorphe Masse verwandelten. Es gelang jedoch nicht, ein reines Präparat zu gewinnen.

IV. Salze der Glykoheptonsäure.

a) Glykoheptonsaures Blei.

0,5 g Glykoheptonsäure-Lakton wurden mit Bleikarbonat ebenso behandelt wie die Mannonsäure bei Darstellung des entsprechenden Salzes. Die klare Lösung wurde auf etwa 10 ccm eingedampft und tropfenweise in 150 ccm absoluten Alkohol gegossen. Hierbei scheidet sich das Salz, während es in wässriger Lösung eingeengt als dicker Syrup zurückbleibt, in feinen Krystallen aus. Diese wurden abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,2309 g Subst. gaben 0,1063 $PbSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $[CH_2OH(CHOH)_5CO_2]_2Pb$:
31,44 % Pb	31,50 % Pb.

Es zeigt ein analoges Verhalten wie das mannonsaure Blei. An der Luft zerfliesst es und beginnt bei 100° ohne zu schmelzen sich zu zersetzen.

b) Glykoheptonsaures Magnesium.

Glykoheptonsäure-Lakton wurde mit Magnesia alba auf gleiche Weise wie die vorhergehenden Säuren behandelt.

Auf Zusatz von Alkohol zu der Lösung des hergestellten Salzes fiel ein fein vertheiltes, die Flüssigkeit milchig trübendes Oel aus, das bei längerem Stehen an den Wänden und am Boden des Gefässes in krystallinischen Körnchen sich ausschied.

Diese wurden abfiltrirt, mit Alkohol und Aether ausgewaschen, und bei 100° zur Analyse getrocknet.

0,4890 g Subst. gaben 0,0424 g MgO.

Gefunden:	Berechnet für $[CH_2OH(CHOH)_5CO_2]_2Mg$:
5,21 % Mg	5,06 % Mg.

Das Salz verhält sich analog den übrigen Magnesiumsalzen.

c) Glykoheptonsaures Thallium.

Glykoheptonsäure-Lakton wurde mit der berechneten Menge Thalliumkarbonat ebenso behandelt, wie bei den anderen Säuren beschrieben. Die heisse klare Lösung wurde mit absolutem Alkohol bis zur vorübergehenden Trübung versetzt und 24 Stunden der Krystallisation überlassen. Es

schied sich dabei das Salz in feinen seideglänzenden Nadeln ab. Diese wurden abfiltrirt, zur Reinigung in heissem Wasser gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt und zur Analyse im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,3246 g Subst. gaben 0,2497 g Tl J.

Gefunden:	Berechnet für $CH_2OH(CHOH)_5CO_2Tl$:
47,41 % Tl	47,55 % Tl.

Das Salz zeigt ein gleiches Verhalten wie die übrigen Thalliumsalze.

Zum Schlusse suchte ich noch die Glykonsäure mit einigen organischen Basen zu vereinen. Verwandt wurden Tetramethylammoniumhydroxyd, Kokaïn und Narkotin. Die Glukonsäure konnte mit allen drei Basen zur Neutralisation gesättigt, aber keine krystallinischen Präparate erzielt werden.

Beim Einengen im Vakuum blieben die Salze als dicker Syrup zurück, der weder durch längeres Stehen im Exsikkator, noch durch Alkohol oder Aether zum Krystallisiren zu bringen war.

Zum Schlusse gebe ich eine Zusammenstellung der erhaltenen neuen Salze der Oxysäuren.

Es wurden dargestellt von der:

1. *Arabonsäure,* das Blei-, Magnesium- und Thalliumsalz.
2. *α-Glukonsäure,* das Kupfer-, Magnesium- und Thalliumsalz.
3. *Mannonsäure,* das Blei-, Magnesium und Thalliumsalz.
4. *Glykoheptonsäure,* das Blei-, Magnesium- und Thaliumsalz.

Die besten Resultate wurden mit den aus verdünntem Alkohol schön krystallisirenden Thalliumsalzen erzielt.

Die Gewinnung von Zink-, Kadmium-, Antimon- und Palladiumsalzen gelang nicht aus den bei den Versuchen ihrer Darstellung angeführten Gründen.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Institut der Universität Berlin auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Emil Fischer im Oktober 1893 begonnen und im Juli 1894 zu Ende geführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Fischer, auch an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen bei der Ausführung meiner Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Thesen.

I.

Die vornehmsten Ziele der organischen Chemie liegen auf dem Gebiete der Physiologie.

II.

Neben der Aldehyd-Formel kann man für den Traubenzucker auch die tautomere Formel von Tollens gelten lassen.

III.

In dem Molekül einer optisch-aktiven organischen Verbindung ist unbedingt ein assymmetrisches Kohlenstoffatom vorhanden.

Vita.

Natus sum, Augustus Gustavus Dyckerhoff, die X mensis Octobris anno h. s. LXVIII in urbe Biebrich, patre Rudolpho, matre Maria e gente Duerr.

Fidem profiteor evangelicam.

Puer sex annorum scholam patriae urbis adii, quam per sex annos frequentavi. Deinde ad Gymnasium urbis Wiesbaden transii, ibique vere anno h. s. LXXXIX testimonium maturitatis assecutus sum.

Per novem semestria in universitatibus Genovae et Berolini studia persecutus sum philosophica, chemica, physica, botanica, machinalia.

Docuerunt me viri illustrissimi:

Jaquemot, Hertzer, Hoermann, Consentius, Paalzow, Ruedorff, Hirschwald, Hartmann (†), Koch, von Knorre, Sell, Witt, von Hofmann (†), Zeller, Kundt (†), Landolt, Gabriel, Fischer, Schwendener.

Exercitationibus in laboratoriis chemicis et physicis virorum praeclarissimorum:

Ruedorff, Fischer, Kundt (†), interfui.

Quibus omnibus viris gratiam semper habebo, quam maximam.